

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/071826 A1

(51) 国際特許分類: H02N 11/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000981

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 26 日 (26.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-017533 2004 年 1 月 26 日 (26.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山 2 丁目 1-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 服部 達哉 (HATTORI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央

1 丁目 4-1 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).
銭 朴 (QIAN, Pu) [CN/JP]; 〒3510193 埼玉県和光市中央 1 丁目 4-1 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).

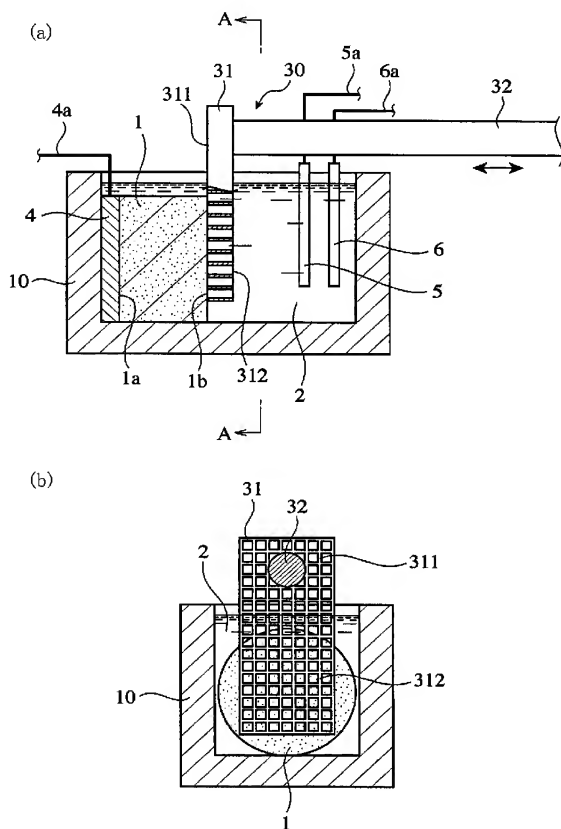
(74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒1620825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 6 7 神楽坂 F N ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: PIEZOELECTRIC BODY, POWER GENERATING DEVICE, AND POLYMER ACTUATOR

(54) 発明の名称: 圧電体、発電装置及び高分子アクチュエータ



(57) Abstract: Disclosed is a piezoelectric body comprising a compact (1) which is composed of a conductive powder containing a conductive polymer and a dopant and an ion supplier (2), wherein an electromotive force is generated by a stress change. Also disclosed are a power generating device and a polymer actuator respectively composed of such a piezoelectric body.

(57) 要約: 導電性高分子及びドーパントを含有する導電性粉末からなる圧粉体 1 と、イオン供給体 2 とからなり、応力変化により起電力を発生する圧電体、並びに係る圧電体からなる発電装置及び高分子アクチュエータ。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

圧電体、発電装置及び高分子アクチュエータ

技術分野

- [0001] 本発明は、応力変化により起電力を発生し、圧力、変位量及び加速度等のセンサ、エネルギーを発生及び／又は回生する装置等に利用可能な圧電体、並びに係る圧電体からなる発電装置及び高分子アクチュエータに関する。

背景技術

- [0002] ロボット、工作機械、自動車等の電磁モータを利用する分野では、駆動システムの軽量化が求められている。しかし電磁モータの出力密度はモータの重量に依存するため、電磁モータを利用したアクチュエータの軽量化には限界がある。したがって、小型軽量化しても大きな出力を得られるように、電磁モータとは異なる機構のアクチュエータが望まれている。
- [0003] 小型軽量化が可能なアクチュエータとして、近年、高分子からなるアクチュエータが注目されている。高分子からなるアクチュエータとして、導電性高分子ゲルを用いたゲルアクチュエータ、導電性高分子膜を用いた高分子膜アクチュエータ等が知られている。
- [0004] 導電性高分子膜アクチュエータの例として、導電性高分子膜とその表面に接合した金属電極とからなるものが挙げられる。金属電極は化学めっき、電気めっき、真空蒸着、スパッタリング、塗布、圧着、溶着等の方法によって導電性高分子膜の表面に形成される。導電性高分子膜と金属電極の接合体を含水状態にして電位差をかけると、導電性高分子膜に湾曲及び変形が生じるので、これを駆動力として利用することができる。
- [0005] アクチュエータのように、電圧の印加によって歪み等の応力を発生する現象は逆圧電効果と呼ばれている。これに対し、圧力、張力等の応力を受けると電圧を発生する現象は、正圧電効果と呼ばれている。逆圧電効果を示す圧電体は正圧電効果も示すことが知られており、逆圧電効果ばかりでなく正圧電効果も利用することによって、アクチュエータの効率的駆動が可能になると考えられる。例えばまず二つのアクチュ

エータの一方に電圧を印加し、一方のアクチュエータが電気エネルギーから変換した運動の一部を他方のアクチュエータに伝える。伝えられた運動エネルギーを他方のアクチュエータが電気エネルギーに変換すると、エネルギーの一部を回収することが可能になると考えられる。このように逆圧電効果とともに正圧電効果も利用可能なアクチュエータは、非常に効率的であると言える。

[0006] 特開平8-36917号(特許文献1)には、3フッ化エチレン等と、フッ化ビニリデンとを共重合した強誘電性高分子が延伸され、延伸された膜面がほぼ自由表面に保たれながら強誘電性高分子の常誘電相又は六方晶相で結晶化されたフィルム状強誘電性高分子単結晶がポーリングされて得られた圧電素子が、記載されている。このフィルム状の圧電素子の両面に金属電極を接合し、含水状態にすると、電圧印加によって圧電素子の片面側が膨張又は収縮し、フィルム全体としては湾曲する高分子膜アクチュエータになり得ると考えられる。しかしながら変位形状が湾曲状態の高分子膜アクチュエータの場合、変位量や変位位置の制御が難しい。このため正圧電効果を利用しようとする、与える変位量や変位位置を制御して所望量の電気エネルギー得るのが困難である。また応力を与えても、相応する電気エネルギーを得られず、効率的でないという問題もある。

[0007] 特開2001-294642号(特許文献2)には、アミド基を有するポリオール及びアミド基を有するポリマーを含むポリオールから選ばれた少なくとも1種のポリオールとポリイソシアネートから製造されたポリウレタンエラストマー系アクチュエータであって、ポリウレタンエラストマー系アクチュエータの含水率が0.01〜50重量%であり、且つ含水状態において電場印加によるポリウレタンエラストマーの電場方向への配向に基づく歪みが増幅する特性を有するポリウレタンエラストマー系アクチュエータが記載されている。またポリウレタンエラストマーからなる厚さ2mmのシートを吸水させた後、上下面を電極板で挟んで電圧を印加すると、歪みによりシートの厚さが変化することが記載されている。しかしながら、このポリウレタンエラストマー系アクチュエータはシートの厚さ変化を変位として利用するものである、変位量が小さく、圧電効率が低いという問題がある。また電気エネルギーを発生させるために必要な変位量も非常に小さいので、正圧電効果により電気エネルギーを得るために必要以上の力をシートに与えるこ

とになり易く、効率的なエネルギー変換を行うのは困難である。

- [0008] 上述のように、アクチュエータを構成する高分子圧電体は応力変化により電気エネルギーを発生し得ると考えられるものの、従来の高分子アクチュエータの多くは膜状であるので、応力変化を与えて電力を発生させるのに適していない。このため正圧電効果を有効に利用できる高分子アクチュエータは未だ知られていない。

- [0009] 特許文献1:特開平8-36917号公報
特許文献2:特開2001-294642号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 従って、本発明の目的は、応力変化により起電力を発生するとともに、電圧を印加することにより変位を示す圧電体、係る圧電体からなる発電装置、並びに大きな変位量及び発生力を有するとともに、変位の制御が容易であるために正圧電効果と逆圧電効果の両方を利用できるアクチュエータを提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、導電性高分子及びドーパントを含有する導電性粉末からなる圧粉体と、イオン供給体とからなる圧電体は、応力変化により起電力を発生するとともに、逆圧電効果も利用可能であることを発見し、本発明に想到した。
- [0012] すなわち本発明の圧電体は、導電性高分子及びドーパントを含有する導電性粉末からなる圧粉体と、イオン供給体とからなり、応力変化により起電力を発生することを特徴とする。
- [0013] 前記導電性高分子は共役構造を有するのが好ましく、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも一種であるのがより好ましい。前記イオン供給体は溶液、ゾル、ゲル又はこれらの組合せであるのが好ましく、バインダー機能を有するのが好ましい。また前記イオン供給体は両親媒性化合物を含有するのが好ましい。
- [0014] 前記導電性粉末中の前記導電性高分子の含有量は1〜99.9質量%であるのが好ましく、前記導電性高分子の平均粒径は10 nm〜1mmであるのが好ましい。前記導

電性粉末の電気抵抗は $10^{-7} \Omega$ ～ $1 M \Omega$ であるのが好ましい。

- [0015] 本発明の発電装置は圧粉体及びイオン供給体からなる圧電体と、前記圧粉体の応力を変化させる手段とを有し、応力変化手段により前記圧粉体を圧縮及び／又は伸張することにより前記圧粉体から前記イオン供給体を放出及び／又は吸収させ、起電力を発生させることを特徴とする。
- [0016] 本発明の高分子アクチュエータは、本発明の圧電体と、作用電極と、対極とからなり、前記作用電極は前記圧粉体に接触しており、前記対極は前記イオン供給体中であって前記圧粉体から離隔した位置に設けられており、前記作用電極と前記対極との間に電圧を印加することにより前記圧粉体が収縮又は伸張することを特徴とする。
- [0017] 高分子アクチュエータの好ましい一例は、複数の圧粉体を有し、各圧粉体が前記イオン供給体中に積層されたものである。
- [0018] 本発明のエネルギー発生又は回生装置は、本発明の高分子アクチュエータを少なくとも一対具備し、一方の圧粉体の収縮又は伸張が他方の圧粉体に伝達して前記他方の圧粉体の応力変化となり、前記他方の圧粉体が起電力を発生することを特徴とする。

発明の効果

- [0019] 本発明の圧電体は導電性高分子及びドーパントを含有する導電性粉末からなる圧粉体と、イオン供給体とからなり、応力変化により起電力を発生する。このため発電装置の他、圧力、変位量及び加速度等のセンサに利用可能である。また導電性粉末からなる圧粉体は、電圧を印加することにより収縮又は伸張するので、高分子アクチュエータの駆動力を得るために使用することができる。本発明の高分子アクチュエータは、電気エネルギーを機械的エネルギーに変換するのみならず、その逆の変換も効率的に行うことができる。このため二つの高分子アクチュエータを組み合わせると、一方の高分子アクチュエータに電圧をかけて機械的エネルギーを発生させ、その一部を他方の高分子アクチュエータによって電気エネルギーとして回収する装置(エネルギー発生又は回生装置)として利用できる。また回収した電気エネルギーをフィードバックしてアクチュエータの動力源の一部とすることが可能であるので、インテリジェント材料になり得る。

図面の簡単な説明

[0020] [図1(a)]本発明の圧電体を有する発電装置の一例を示す縦断面図である。

[図1(b)]図1(a) のA-A断面図である。

[図2]本発明の発電装置を示す概略図であり、(a) は圧粉体に応力をかけていない状態を示し、(b) は圧粉体に加圧した状態を示す。

[図3]圧電体の起電力を測定する装置の一例を示す概略図である。

[図4(a)]本発明の高分子アクチュエータの一例を示す縦断面図である。

[図4(b)]図4(a) のB-B断面図である。

[図5]高分子アクチュエータを示す概略図であり、(a) は圧粉体に通電していない状態を示し、(b) は通電によって圧粉体を伸長させた状態を示し、(c) は通電により圧粉体を収縮させた状態を示す。

[図6]本発明の高分子アクチュエータの別の例を示す縦断面図である。

[図7]実施例1の圧電体の応力変化に対する起電力を示すグラフである。

[図8]実施例1の圧電体の応力変化に対する起電力を示す別のグラフである。

[図9]実施例1の圧電体の応力変化に対する起電力を示すさらに別のグラフである。

[図10]実施例1の圧電体の応力変化に対する起電力を示すさらに別のグラフである。

。

[図11]実施例1の圧電体の応力変化に対する起電力を示すさらに別のグラフである。

。

[図12]実施例1の圧電体の応力変化に対する起電力を示すさらに別のグラフである。

。

[図13]実施例1の圧電体の応力変化に対する起電力を示すさらに別のグラフである。

。

[図14]実施例1の圧電体の応力変化に対する起電力を示すさらに別のグラフである。

。

[図15]実施例2の圧電体の応力変化に対する起電力を示すグラフである。

[図16]実施例2の圧電体の応力変化に対する起電力を示す別のグラフである。

[図17]実施例3の圧電体の応力変化に対する起電力を示すグラフである。

[図18]実施例3の圧電体の応力変化に対する起電力を示す別のグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0021] [1] 圧電体

本発明の圧電体は導電性粉末からなる圧粉体と、イオン供給体とからなる。圧粉体は多孔質であり、イオン供給体が圧粉体に含浸されている。

[0022] (1) 導電性粉末

導電性粉末は導電性高分子及びドーパントを含有する。導電性高分子は共役構造を有するのが好ましい。具体的にはポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも一種であるのが好ましく、ポリピロールであるのがより好ましい。

[0023] ドーパントは、p型でもn型でも良く、一般的なものを使用することができる。p型ドーパントとしては Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF_3 等のハロゲンや、 PF_5 、 PF_6 、 BF_4 、 AsF_5 、 SbF_5 等のルイス酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、有機酸(p-トルエンスルホン酸等)、及び三塩化鉄、四塩化チタン、硫酸鉄、硝酸鉄、過塩素酸鉄、リン酸鉄、スルホン酸鉄、臭化鉄、水酸化鉄、硝酸銅、硫酸銅、塩化銅等の遷移金属塩が挙げられる。n型ドーパントとしてはLi、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属や、Be、Mg、Ca、Sc、Ba、Ag、Eu、Yb等のアルカリ土類金属が挙げられる。

[0024] 導電性粉末中の導電性高分子の含有量は1〜99.9質量%であるのが好ましく、30〜70質量%であるのがより好ましい。導電性高分子が1質量%未満であると、導電性高分子からなる圧粉体の収縮量が小さ過ぎるために、発生する起電力が小さ過ぎる。99.9質量%超であると、ドーパントや後述する酸化重合触媒の含有量が少な過ぎるために導電性が小さ過ぎる。導電性高分子の平均粒径は10 nm〜1mmであるのが好ましい。平均粒径1mm超であると、導電性粉末からなる圧粉体を成形し難すぎる。平均粒径10 nm未満のものは、作製及び取扱いが困難である。

[0025] 導電性粉末はカーボン、アルカリ金属及びアルカリ土類金属以外の金属等の導電性物質を含有するのが好ましい。導電性物質を含有する導電性粉末は、優れた導電性を示す。アルカリ金属及びアルカリ土類金属以外の金属としては鉄、銅、ニッケル、チタン、亜鉛、クロム、アルミニウム、コバルト、金、白金、銀、マンガン、タングステン

、パラジウム、ルテニウム、ジルコニウムが好ましい。

[0026] 導電性高分子、ドーパント及び酸化重合触媒を含有する場合を例にとりて、導電性粉末を作製する方法を説明する。導電性高分子は、酸化重合により効率的に合成することができる。ドーパント及び酸化重合触媒を含む水溶液中にモノマーを滴下して攪拌することにより、ドーパント及び酸化重合触媒を取り込みながらモノマーが重合する。このように、ドーパントと酸化触媒とが共存する溶液中でモノマーを重合させることによって、これらを含有する導電性粉末を作製することができる。導電性物質を含有する導電性粉末を作製するには、モノマーを重合させる溶液にドーパント及び酸化重合触媒の他に導電性物質も添加しておけばよい。

[0027] 塩化銅、三塩化鉄等の遷移金属塩は、酸化重合触媒としても機能するので、これらの遷移金属塩をドーパントとする場合には、ドーパントの他に別途酸化重合触媒を添加する必要は無い。したがって、遷移金属塩を含有する水溶液中にモノマーを滴下して攪拌すれば、モノマーは十分に重合し、導電性高分子と遷移金属塩とからなる導電性粉末を得ることができる。一方、その他のドーパントを用いる場合は、酸化重合触媒を添加する必要がある。酸化重合触媒／モノマーのモル比が10／1～1／100程度となるように、水溶液中に酸化重合触媒を溶解しておくのが好ましい。モル比が1／100未満であると、十分な触媒効果を得られない。モル比を10／1超としても、触媒効果は増大せず、余剰の触媒は無駄になる。

[0028] (2) 圧粉体

圧粉体は導電性粉末からなる多孔質である。圧粉体は板状であるのが好ましく、厚さ0.1 mm以上であるのが好ましい。厚さ0.1 mm未満であると、割れ易く取扱いが難しすぎるので好ましくない。圧粉体の厚さの上限は特に限定されないが、実用的な圧粉体の厚さの上限は20 mm程度である。

[0029] 圧粉体は導電性粉末を型に入れて圧縮したものである。例えば錠剤用製錠器に導電性粉末を入れた後、製錠器内を減圧し、700～900 MPaで3～10分程度加圧することにより圧粉体を作製できる。導電性粉末を圧粉体にするにより、イオン供給体に浸漬させた状態で導電性粉末に圧力をかけ、起電力を生じさせることができる。導電性粉末の電気抵抗は、 $10^{-7} \Omega$ ～ $1 M \Omega$ であるのが好ましく、 $10^{-4} \Omega$ ～ $1 M \Omega$ であるのが

より好ましい。本明細書中、導電性粉末の電気抵抗は、電極間隔1.5 mmの4端子法によって測定した値とする。電気抵抗が $1\text{M}\Omega$ 超であると、電流が流れ難過ぎて、酸化還元反応がほとんど起こらない。電気抵抗が $10^{-7}\Omega$ 未満のものは作製困難である。

[0030] 圧粉体を構成する導電性高分子は酸化状態、中性の状態、還元状態のいずれであっても差し支えないが、還元状態であるのが好ましい。還元状態であると、応力変化により大きな起電力を発生する。導電性高分子を還元状態にするには、圧粉体にリード線として白金線等を取り付けたものを NaPF_6 水溶液等の電解液に浸漬し、圧粉体が陰極となるように通電する。電解液には対極及び参照電極も浸漬しておく必要がある。好ましい印加電圧及び通電時間は、圧粉体の厚さ、導電性粉末の粒径、導電性高分子及びドーパントの種類等により様々であるが、一般に印加電圧 $-3\sim-0.1\text{V}$ 、通電時間 $0.5\sim1.5$ 時間程度で良い。例えば厚さ1cm程度の圧粉体の場合、 $-1.5\sim-0.1\text{V}$ の電圧を印加して1時間程度保持することにより還元状態の導電性高分子からなる圧粉体を得られる。

[0031] (3) イオン供給体

イオン供給体は、電解質及び／又は高分子を含有する。電解質としては塩化ナトリウム、 NaPF_6 、p-トルエンスルホン酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム等が挙げられる。高分子としては、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸等が挙げられる。ポリエチレングリコールやポリアクリル酸は両親媒性であるので、これらを含有するイオン供給体は圧粉体中の細孔に入り込み易い。電解質及び／又は高分子は、圧粉体のバインダーとしても機能するのが好ましい。

[0032] イオン供給体は圧粉体内に出入するので、ある程度の流動性を有する必要がある。イオン供給体は溶液、ゾル、ゲル、溶液とゾルの混合物、ゾルとゲルの混合物、溶液とゲルの混合物又は溶液とゾルとゲルの混合物であるのが好ましい。イオン供給体の溶媒及び／又は分散媒は、水であるのが好ましい。溶媒及び／又は分散媒が水であると、イオン供給体は大きな導電性を示す。電解質水溶液の濃度は $0.01\sim5\text{mol/L}$ 程度であるのが好ましい。

[0033] (4) 起電力

圧粉体に $10^{-5}\sim10\text{MPa}$ の応力変化が生じると、圧電体は起電力を発生する。応力

変化により圧電体が発生する起電力の大きさは、導電性粉末及び／又はイオン供給体の組成、導電性粉末の組成、圧粉体の厚さ、応力変化速度等によって様々である。例えばポリピロールからなる平均粒径10 nm～1mmの導電性粉末によって厚さ0.1～20 mm圧粉体を作製し、これを濃度0.01～5mol/Lの塩化ナトリウム水溶液に浸漬させると、応力変化により自然電位が-0.29～-0.27 Vから-0.27～-0.25 Vに変化する。

[0034] [2] 発電装置

図1及び2は本発明の圧電体を有する発電装置の一例を示す。図1(a)に示すように、この発電装置は圧粉体1及びイオン供給体2からなる圧電体を収容するセル10と、圧粉体1の固定端1aに接合された作用電極4と、圧粉体1の可動端1bに接合された可動部材30と、イオン供給体2に浸漬された対極5及び参照電極6からなる。

[0035] セル10は箱型であり、圧粉体1を縦に収容している。セル10の内径は圧粉体1の外径より僅かに大きい。このため圧粉体1はセル10内で伸張及び収縮することができる。セル10内には液状のイオン供給体2が充填されている。

[0036] 作用電極4は、圧粉体1の固定端1aとセル10の内面との間に挟まれている。作用電極4はセル10の内面に接着されているのが好ましい。作用電極4の一方の面が圧粉体1に接合され、他方の面がセル10の内面に接着されていると、圧粉体1を圧縮する場合のみならず、引っ張ることによっても電力を生じさせることができる。作用電極4をセル10に接着するには、接着剤を用いれば良い。作用電極4は白金、金、銀、銅、ニッケル、ステンレス又はカーボンからなるのが好ましい。作用電極4の厚さは0.1 μm～10 mm程度である。圧粉体1上に作用電極4を形成する方法としては、化学めっき、電気めっき、真空蒸着、スパッタリング、塗布、圧着、溶着等が挙げられる。作用電極4は、リード線4aに接続されている。

[0037] 可動部材30は可動板31と、可動板31に垂直に取り付けられた可動ロッド32とからなる。可動板31の下部312は圧粉体1の可動端1bに接合されており、可動板31の上部311はセル10から突出している。図1及び2に示す例では、可動板31は網状であるが、(a) 圧粉体1がイオン供給体2を吸収及び放出するのを妨げず、かつ(b) 可動ロッド32の変位を圧粉体1に伝達可能である限り、可動板31の形状は特に限定されない。

例えば可動板31は多孔体でも良いし、多孔体と網の複合体でも良い。可動ロッド32は水平に保持されており、圧粉体1を圧縮及び／又は伸張するように動くようになっている。

[0038] 対極5及び参照電極6は、リード線5a、リード線6aにそれぞれ接続されている。対極5及び参照電極6の材料としては一般的な電極材料を使用することができる。好ましい電極材料として白金、金、銀、銅、ニッケル、ステンレス、カーボン等が挙げられる。

[0039] 圧粉体1を押すように可動ロッド32を動かすと、圧粉体1は応力変化により起電力を発生する。この原理は次のように考えられる。圧粉体1に応力のない状態(図2(a))から可動ロッド32を圧粉体1の方向(図1及び2の左側)に動かして圧粉体1を加圧すると(図2(b))、まず圧粉体1を構成する導電性粉末の隙間が狭くなる。このため圧粉体1内に入り混んでいたイオン供給体2は、圧粉体1の外に放出される。イオン供給体2中には電解質等が含まれているので、この移動に伴って導電性粉末の表面に電荷が誘起され、起電力を発生すると考えられる。導電性粉末の隙間が十分に小さくなって、圧粉体1内のイオン供給体2の移動がほとんど無くなった後は、圧粉体1はほぼ弾性変形すると考えられる。

[0040] 逆に圧粉体1を引っ張るように可動ロッド32を動かした場合も、圧粉体1は起電力を発生する。可動ロッド32を圧粉体1の反対方向(図1(a)及び2の右側)に動かすと、圧粉体1は引っ張られて、導電性粉末の隙間が広がる。このためイオン供給体2が圧粉体1内に入り込み易くなる。導電性粉末に電解質が近寄ると、それに反発するように導電性粉末の表面に電荷が誘起されるので、これにより起電力を発生すると考えられる。発生する起電力は圧粉体1を押した場合の逆の向きである。導電性粉末の隙間が十分に広がって、圧粉体1内のイオン供給体2の移動がほとんど無くなった後は、圧粉体1はほぼ弾性変形すると考えられる。

[0041] 図3に示す発電装置により、圧粉体1の応力、伸縮量及び起電力を測定することができる。この装置は圧粉体1及びイオン供給体2を収容するセル10と、セルの後端に設けられた作動部材20と、圧粉体1の先端に接合された可動部材30と、可動部材30を支持するエアベアリング40と、可動部材30の前方に設けられたロードセル50と、作動部材20の作動板22に対面するように設けられたレーザ変位計60とを具備する。図

1及び2に示す例と同様に、圧粉体1の一端1aに作用電極4が接合されており、イオン供給体2に対極5及び参照電極6が浸漬されている。

[0042] 作動部材20は作動ロッド21と、作動ロッド21の先端に垂直に取り付けられた作動板22とを有し、セル10を押すか引っ張るかするようになっている。作動ロッド21の後端はスタンド23に垂直に固定されており、作動ロッド21は水平に支持されている。スタンド23は台230と、台230に立設された柱231とからなり、ステージ24上に設けられている。台230はステージ24に設けられた直線状のレール(図示せず)に嵌められており、制御器25からの指令によって移動する。スタンド23に固定された作動ロッド21も、スタンド23の移動に伴って水平を保持したままで移動する。作動部材20によりセル10を押す場合、作動部材20がロードセル50の方(図3の右側)に動く必要があるので、作動板22はセル10の後端に当接していても良いし、セル10の後端から離れていても良い。作動部材20によってセル10を引っ張る場合は、作動板22がセル10に接着されている必要がある。

[0043] 可動部材30の可動ロッド32は、エアベアリング40により可動自在に支持されている。このため作動ロッド21の変位が圧粉体1を介して可動部材30に伝わると、可動ロッド32もそれに従って変位するようになっている。可動ロッド32の先端はロードセル50のロードボタン51に固定されている。ロードボタン51はロードセル50内の歪み検出板(図示せず)に接触しており、可動ロッド32がロードボタン51を押すことにより、検出板がひずんで荷重を測定できるようになっている。

[0044] エアベアリング40は可動ロッド32を水平に支持するように、支柱41に取り付けられている。エアベアリング40はエアAの供給口42を有している。エアAは供給口42からエアベアリング40と可動ロッド32との隙間43に充填されるようになっている。これによりエアベアリング40は、実質的に接触することなく可動ロッド32を支持する。このため可動ロッド32の動摩擦係数は、ほぼゼロである。

[0045] レーザ変位計60は作動板22にレーザを照射し、作動板22の変位量を測定する。図3に示す例ではレーザ変位計60は作動板22の前方に設けられているが、レーザ変位計60の設置場所はこれに限定されず、作動板22が変位前も変位後もレーザ変位計60の測定可能な範囲に位置していればよい。

[0046] 制御器25からの指令により、スタンド23及びそれに固定された作動ロッド21をロードセル50の方(図3の右側)に動かすと、作動板22からセル10に押す力が伝わる。作動前に作動板22がセル10から離れていた場合も、作動板22がセル10に当接した状態になってセル10を押す。セル10内に入れられた圧粉体1はセル10と可動部材30とによって挟持された状態であるので、セル10が受けた力を圧粉体1も受ける。加圧された圧粉体1は僅かに収縮しながら、起電力を発生するので、イオン供給体2中に浸漬された作用電極4、対極5及び参照電極6により、自然電位の変化が観測される。圧粉体1が受けた負荷は可動部材30によってロードセル50に伝わる。このため応力及びその変化を測定可能である。また作動板22の変位量はレーザ変位計60によって測定される。作動部材20を元の位置に戻すと、圧粉体1は圧縮時と逆向きの起電力を発生しながら元の状態に戻る。

[0047] 作動ロッド21をロードセル50から離れる方向(図3の左側)に動かす場合、セル10は作動板22に引っ張られ、セル10内の圧粉体1にもその力が伝わる。引っ張られた圧粉体1は僅かに伸張しながら起電力を発生する。圧粉体1が受けた応力はロードセル50によって測定され、作動板22の変位量はレーザ変位計60によって測定される。

[0048] 図1〜3に示す例では、可動部材30等によって圧粉体1を水平方向に圧縮及び／又は伸張しているが、本発明の発電装置はこれに限定されず、圧粉体1を垂直に圧縮及び／又は伸張するものも含まれる。垂直に圧縮及び／又は伸張した場合も、圧粉体1がイオン供給体2を放出及び／又は吸収することによって起電力が発生する。

[0049] [3] 圧電高分子アクチュエータ

圧電体は通電により伸張及び収縮する性質を有する。このため高分子アクチュエータの駆動体としても使用することができる。

[0050] 図4は本発明の圧電高分子アクチュエータの一例を示す。このアクチュエータは、可動部材30の可動ロッド32がセル10を貫通するように設けられている以外、図1及び2に示す装置とほぼ同じであるので、相違点のみ以下に説明する。図4(b)に示すように、可動板31は円板であり、可動板31の中心に可動ロッド32が垂直に取り付けられている。可動ロッド32は、セル10の開口部11を貫通しており、開口部11に設けられたベアリング12により移動自在に支持されている。イオン供給体2が開口部11から漏出し

ないように、開口部11はシールされている。通電により圧粉体1が駆動されると、可動ロッド32も同様に駆動される。従って、可動ロッド32の一端を駆動部とすることができ
る。

[0051] 圧粉体1における応力変化が無い状態で作用電極4と対極5との間に通電すると、圧粉体1は伸張又は収縮し、可動部材30も駆動される。例えば図5(a)に示す位置(通電していない位置)で作用電極4が正極となるように通電すると、圧粉体1は伸張して可動部材30は図中右側に移動する(図5(b))。作用電極4が負極となるように通電すると、圧粉体1は収縮し、可動部材30は図中左側に移動する(図5(c))。このような圧粉体1の変位は、圧粉体1中の導電性高分子が、通電により酸化状態となってイオン供給体2中の電解質及び／又は導電性高分子並びに水を吸収したり、還元状態となってこれらを放出したりすることにより生じると考えられる。なお伸縮の仕方は、導電性高分子やイオン供給体の種類、及びこれらの組合わせによって、変わることがある。つまり、導電性高分子やイオン供給体の組合わせによっては、作用電極4が正極となるように通電した時に圧粉体1が収縮し、作用電極4が負極となるように通電した時に圧粉体1が伸長する場合もある。

[0052] 一方、作用電極4と対極5との間に通電していない状態で可動部材30を動かして圧粉体1を伸縮させることにより、起電力を発生させることもできる。このため二つの高分子アクチュエータを連動させることで、高分子アクチュエータの駆動に用いる電気エネルギーの一部を回生しうる。具体的には、二つの高分子アクチュエータのうち一方のみに通電して可動部材30を動かし、その駆動力の一部によって通電していない方の可動部材30を動かすことにより、一方のアクチュエータを利用しながら他方のアクチュエータに起電力を発生させることが可能になる。

[0053] 図6に示す例は、複数の作用電極4及び圧粉体1がセル10内に積層されている以外、図4及び5に示す例とほぼ同じであるので、相違点のみ以下に説明する。図6に示す例では、一つのセル10内に作用電極4及び圧粉体1が3つずつ収容されているが、本発明はこれに限定されるものではない。一つのセル10内に作用電極4及び圧粉体1が2つずつセル10内に収容されていても良いし、それぞれが4つ以上収容されていても良い。

- [0054] 作用電極4と、圧粉体1と、板状の絶縁体70とがこの順に2組みセル10内に縦に積層されており、さらに作用電極4及び圧粉体1が積層されている。各作用電極4と各固定端1aはそれぞれ接着されており、各可動端1bと各絶縁体70も接着されている。また各絶縁体70と各作用電極4も接着されている。このため通電により圧粉体1を伸張させた後で圧粉体1を収縮させた場合に、全ての圧粉体1及び作用電極4を元の位置に戻すことができる。対極5側の圧粉体1の可動端1bには、可動板31が接着されている。絶縁体70の外径はセル10の内径より僅かに小さく、絶縁体70はセル10に接触していないので、圧粉体1が伸縮しても絶縁体70とセル10との摩擦が起こらない。
- [0055] 各作用電極4と対極5との間に通電すると、各圧粉体1がイオン供給体2を吸収又は放出することにより伸張又は収縮し、可動板31に取り付けられた可動ロッド32も駆動される。この圧電性高分子アクチュエータにおいては、複数の圧粉体1を積層しているので、変位量が大きい上、各圧粉体1が厚過ぎないのでイオン吸収体2を素早く吸収又は放出することができるため、優れた応答性を有する。

実施例

- [0056] 本発明を以下の実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0057] 実施例1

三塩化鉄40.55 gをメタノール100 mLに溶解し、得られた溶液を0℃で攪拌しながらピロール7.20 gをゆっくり滴下した。滴下終了後、0℃で20分攪拌すると、黒色の固体が生成した。この黒色固体をろ別し、メタノールで洗浄してポリピロール粉末を得た。ポリピロール粉末の電圧抵抗を測定したところ、20 Ωであった。

- [0058] ポリピロール粉末をIR錠剤用製錠器(直径10 mm)に入れ、真空脱気しながら748～873 MPaの圧力で5分間圧縮し、ポリピロール圧粉体を形成した。圧粉体の厚さは0.5 mmであった。圧粉体の電圧抵抗を測定したところ、0.02 Ωであった。

- [0059] このポリピロール圧粉体を電解液に浸漬させ、圧粉体が作用電極となるように電圧を印加することによりポリピロールを還元した。還元反応の条件は下記のとおりとした。

電解液: NaPF₆ 水溶液(1mol/L)

作用電極:白金

対極 :白金線

参照電極:銀/塩化銀

印加電圧:-0.8 V

電圧印加時間:1時間

還元後緩和時間:1.5時間

[0060] 得られた還元圧粉体と、 NaPF_6 水溶液 (1mol/L) とを図3に示す装置のセル内に入れた。セル10の後端から約1mm離れたところから作動部材20を一定速度(それぞれ0.0002、0.02、0.1、1mm/sec)でロードセル60の方向に動かしたところ、応力変化の開始時点から自然電位が変化した。結果をそれぞれ図7-10に示す。自然電位が変化した後、応力を20 MPaまで増加させたが、自然電位の変化は見られなかった。その後、同じ速さでロードセルから離れる方向に作動部材20を動かしたところ、自然電位はほぼ元に戻った。結果をそれぞれ図11-14に示す。

[0061] 実施例2

実施例1と同様にしてポリピロール圧粉体を作製し、条件を下記のとおりとして、ポリピロールを酸化した。得られたポリピロール酸化圧粉体をセルに入れ、速度10 mm/secで作動部材20を動かした以外実施例1と同様にして自然電位を測定した。結果を図15及び16に示す。

イオン供給体: NaPF_6 水溶液 (1mol/L)

作用電極:白金

対極 :白金線

参照電極:銀/塩化銀

印加電圧:0.8 V

電圧印加時間:1時間

酸化後緩和時間:14時間

[0062] 実施例3

実施例1と同様にしてポリピロール圧粉体を作製し、条件を下記のとおりとして、ポリピロールを中性にした。得られたポリピロール中性圧粉体をセルに入れ、速度1

mm/secで作動部材20を動かした以外実施例1と同様にして自然電位を測定した。結果を図17及び18に示す。

イオン供給体: NaPF_6 水溶液 (1mol/L)

作用電極: 白金

対極 : 白金線

参照電極: 銀/塩化銀

印加電圧: 0V

電圧印加時間: 1時間

酸化後緩和時間: 1.5時間

請求の範囲

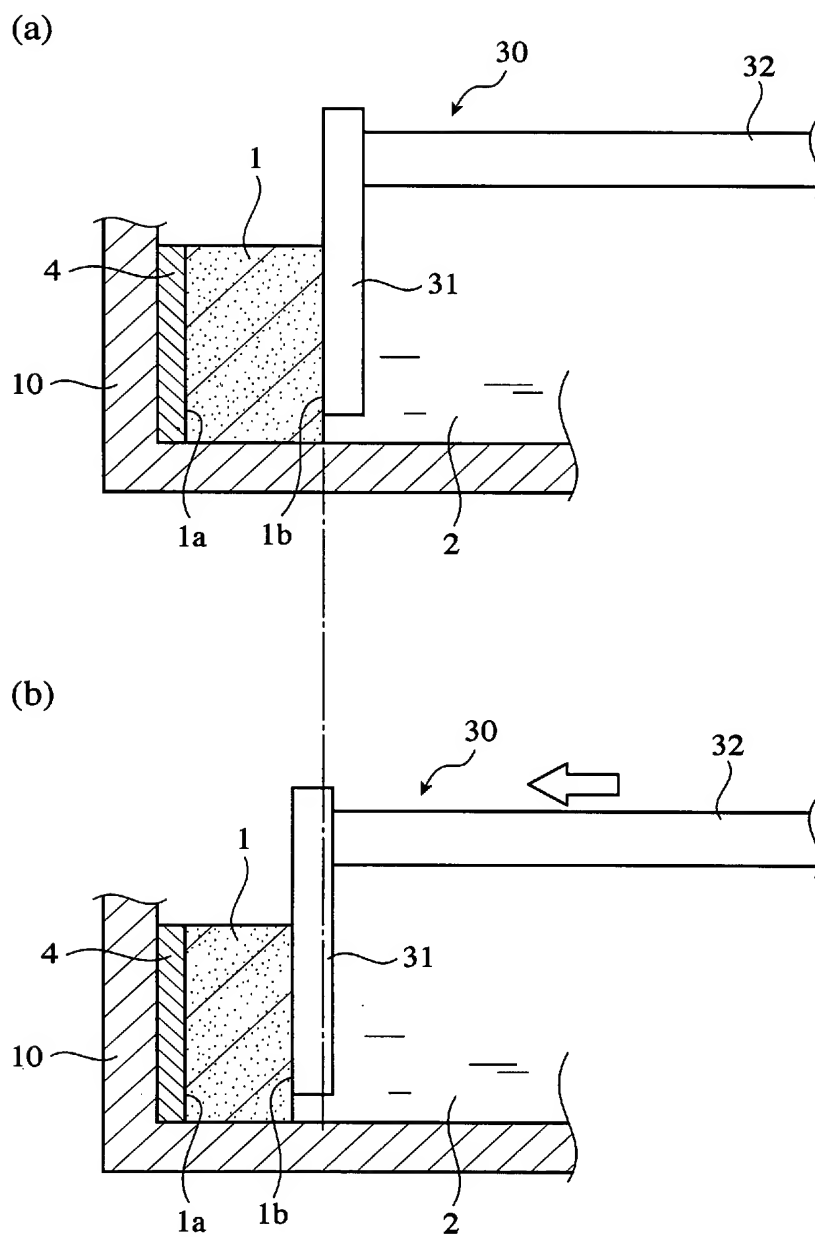
- [1] 導電性高分子及びドーパントを含有する導電性粉末からなる圧粉体と、イオン供給体とからなり、応力変化により起電力を発生することを特徴とする圧電体。
- [2] 請求項1に記載の圧電体において、前記導電性高分子が共役構造を有することを特徴とする圧電体。
- [3] 請求項1又は2に記載の圧電体において、前記導電性高分子がポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセチレン及びこれらの誘導体からなる群より選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする圧電体。
- [4] 請求項1〜3のいずれかに記載の圧電体において、前記イオン供給体が溶液、ゾル、ゲル又はこれらの組合せであることを特徴とする圧電体。
- [5] 請求項1〜4のいずれかに記載の圧電体において、前記イオン供給体がバインダー機能を有することを特徴とする圧電体。
- [6] 請求項1〜5のいずれかに記載の圧電体において、前記イオン供給体が両親媒性化合物を含有することを特徴とする圧電体。
- [7] 請求項1〜6のいずれかに記載の圧電体において、前記導電性粉末中の前記導電性高分子の含有量が1〜99.9質量%であることを特徴とする圧電体。
- [8] 請求項1〜7のいずれかに記載の圧電体において、前記導電性粉末の電気抵抗が $10^{-7}\Omega$ 〜 $1M\Omega$ であることを特徴とする圧電体。
- [9] 請求項1〜8のいずれかに記載の圧電体において、前記導電性高分子の平均粒径が10 nm〜1mmであることを特徴とする圧電体。
- [10] 請求項1〜9のいずれかに記載の圧電体と、前記圧粉体の応力を変化させる手段とを有する発電装置であって、応力変化手段によって前記圧粉体を圧縮及び／又は伸張することにより前記圧粉体から前記イオン供給体を放出及び／又は吸収させ、起電力を発生させることを特徴とする装置。
- [11] 請求項1〜9のいずれかに記載の圧電体と、作用電極と、対極とからなる高分子アクチュエータであって、前記作用電極が前記圧粉体に接触しており、前記対極は前記イオン供給体中であって前記圧粉体から離隔した位置に設けられており、前記作用電極と前記対極との間に電圧を印加することにより前記圧粉体が収縮又は伸張す

ることを特徴とするアクチュエータ。

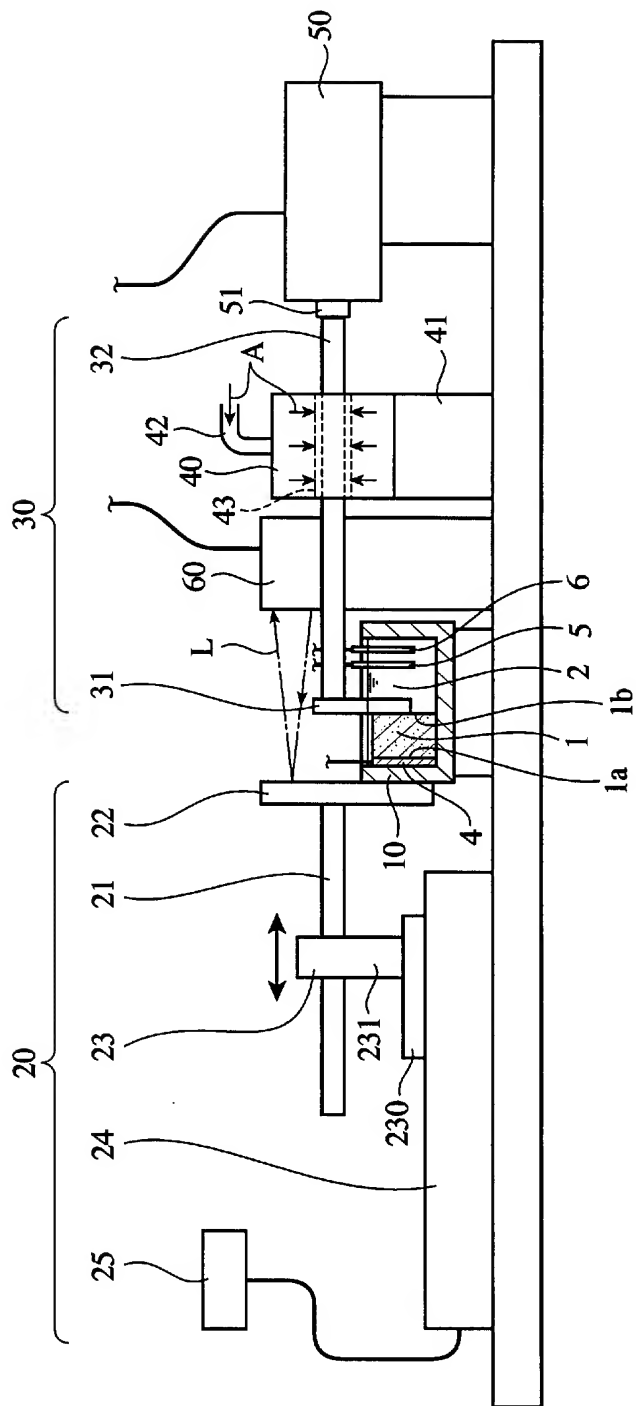
[12] 請求項11に記載の高分子アクチュエータにおいて、複数の圧粉体を有し、各圧粉体が前記イオン供給体中に積層されていることを特徴とする高分子アクチュエータ。

[13] 請求項11又は12に記載の高分子アクチュエータを少なくとも一対具備し、一方の圧粉体の収縮又は伸張が他方の圧粉体に伝達して前記他方の圧粉体の応力変化となり、前記他方の圧粉体が起電力を発生することを特徴とするエネルギー発生又は回生装置。

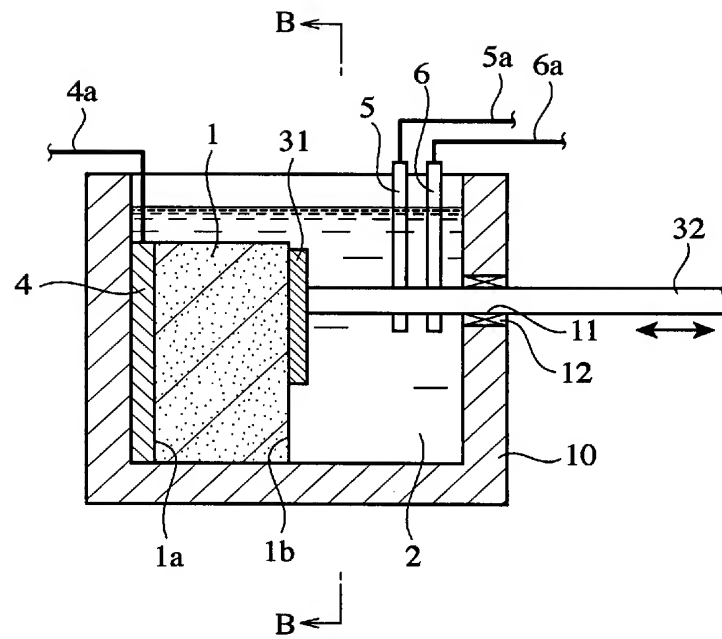
[[図2]]



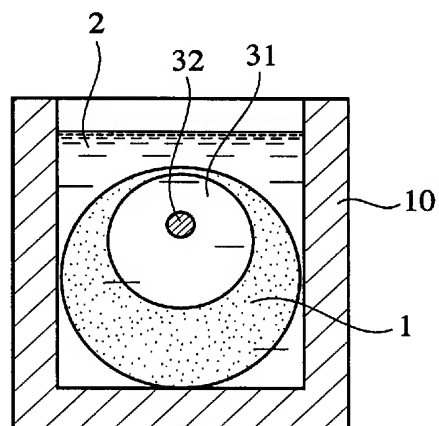
[図3]



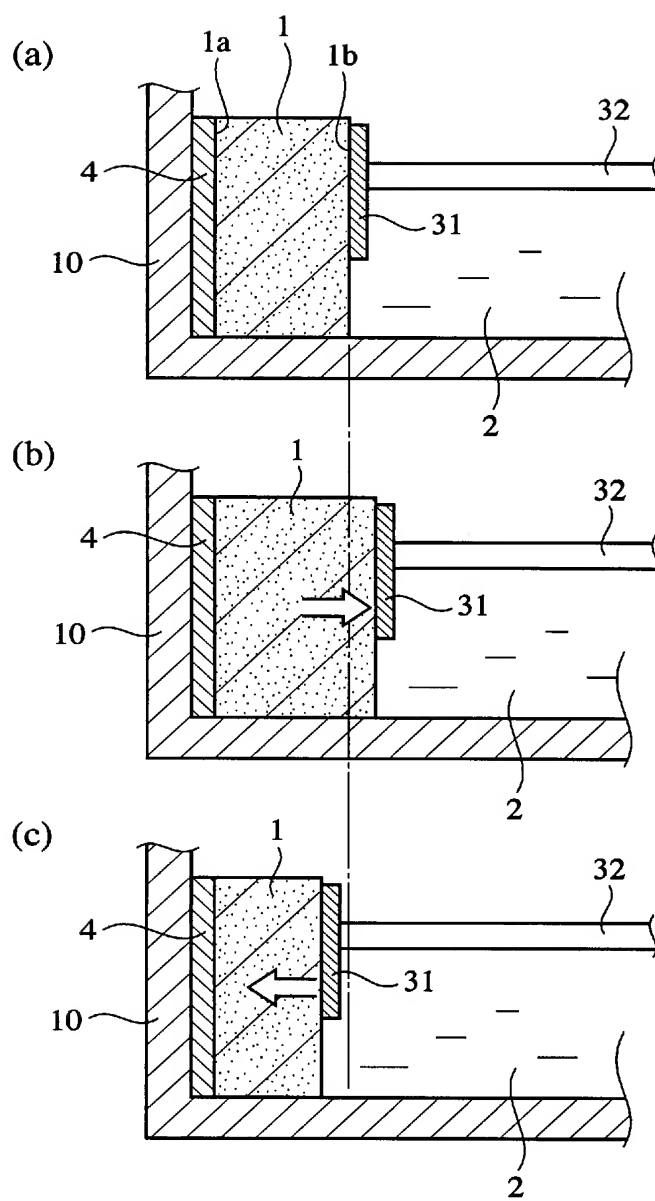
[図4(a)]



[図4(b)]



[図5]



[図6]

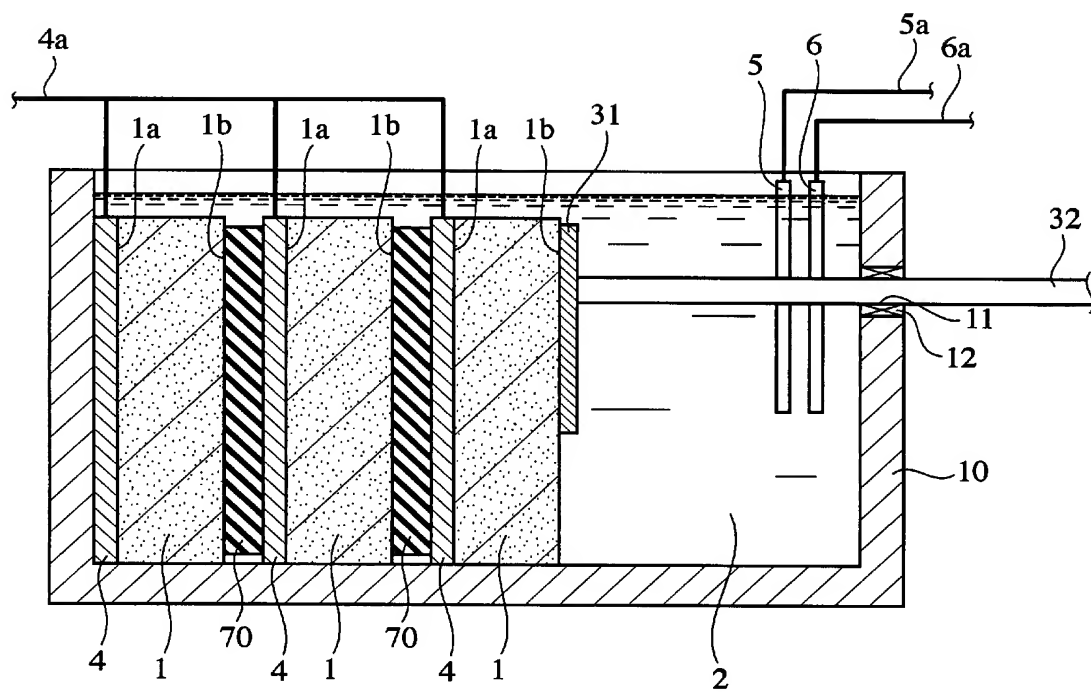


図7

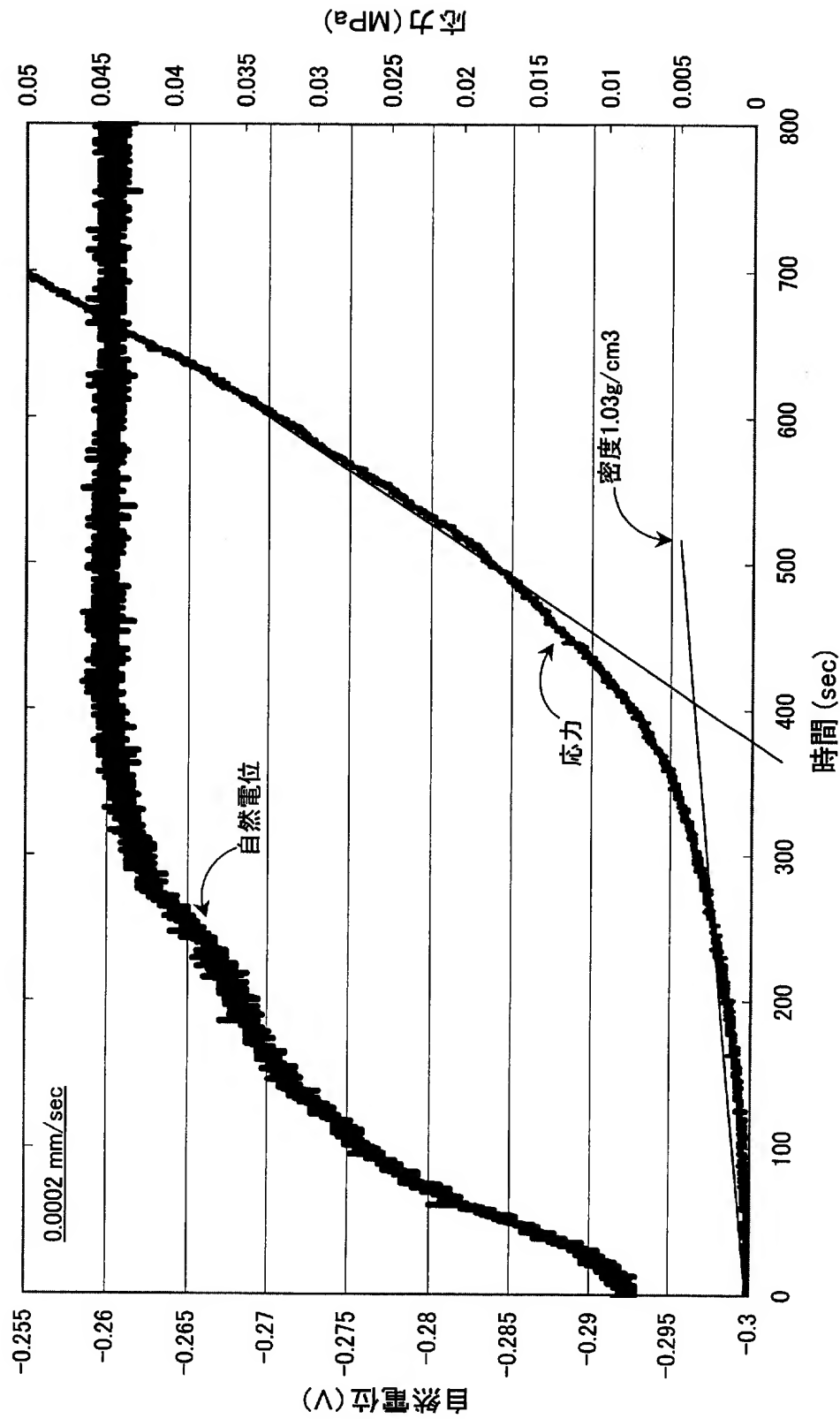
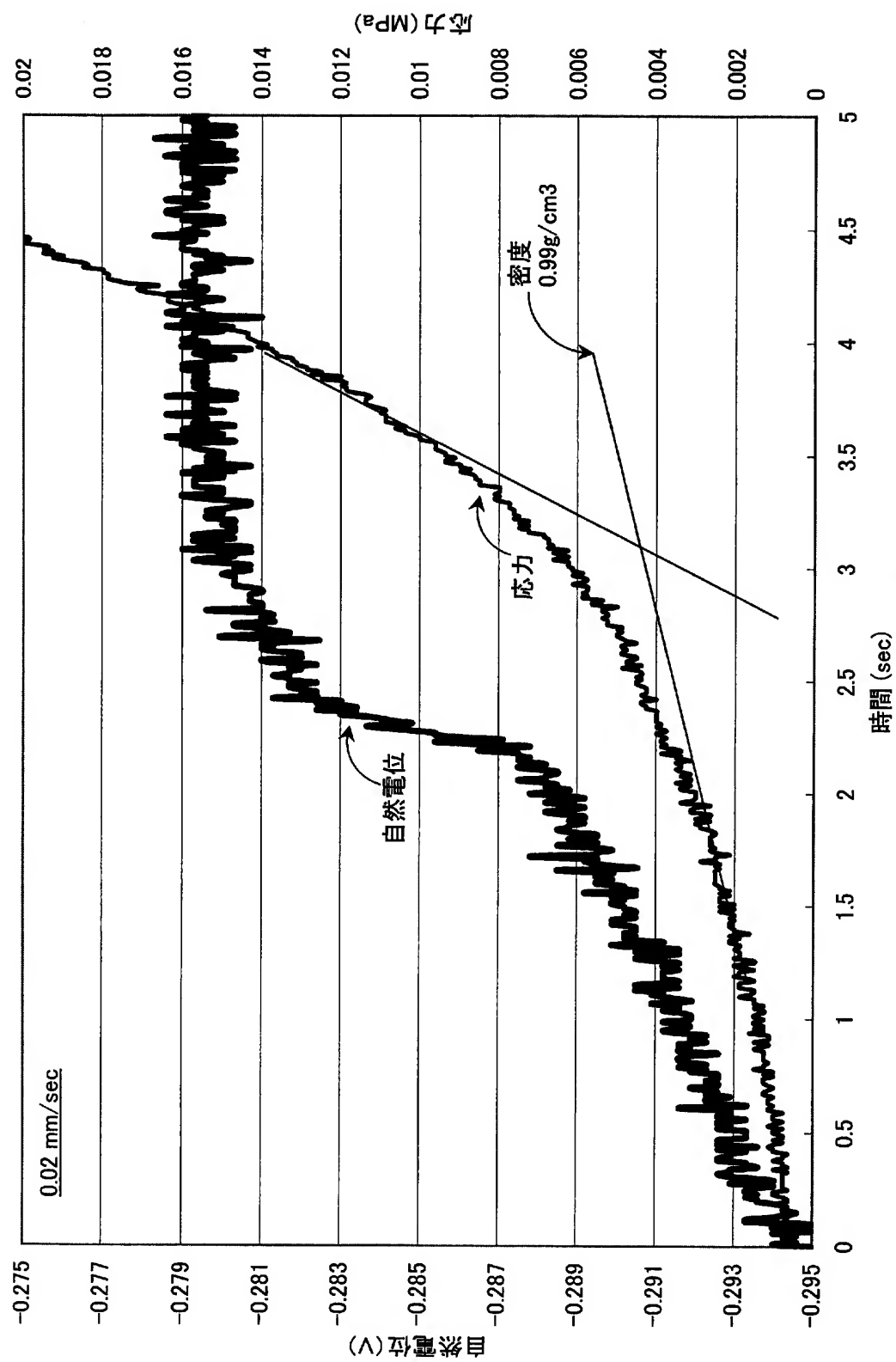
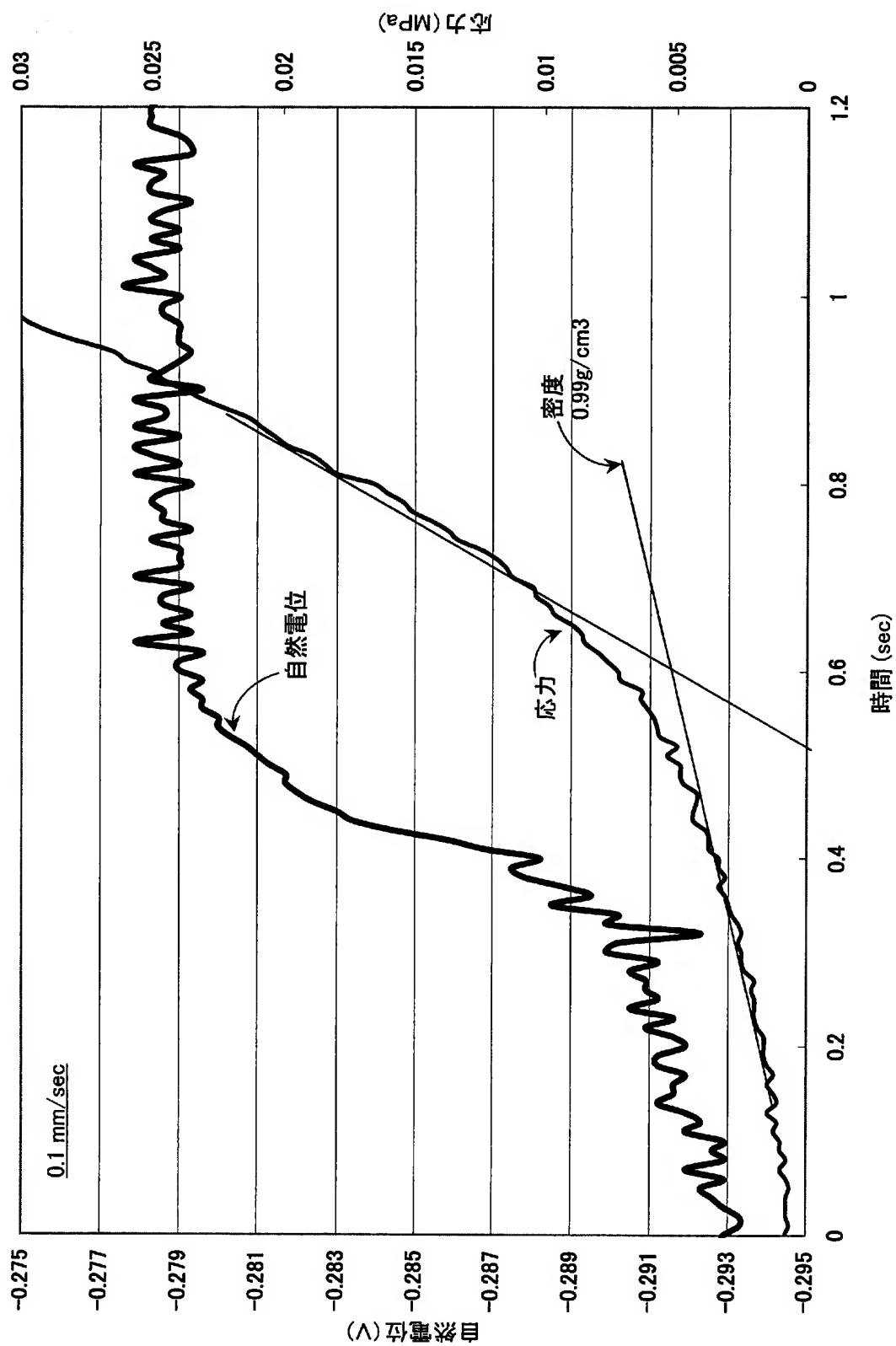


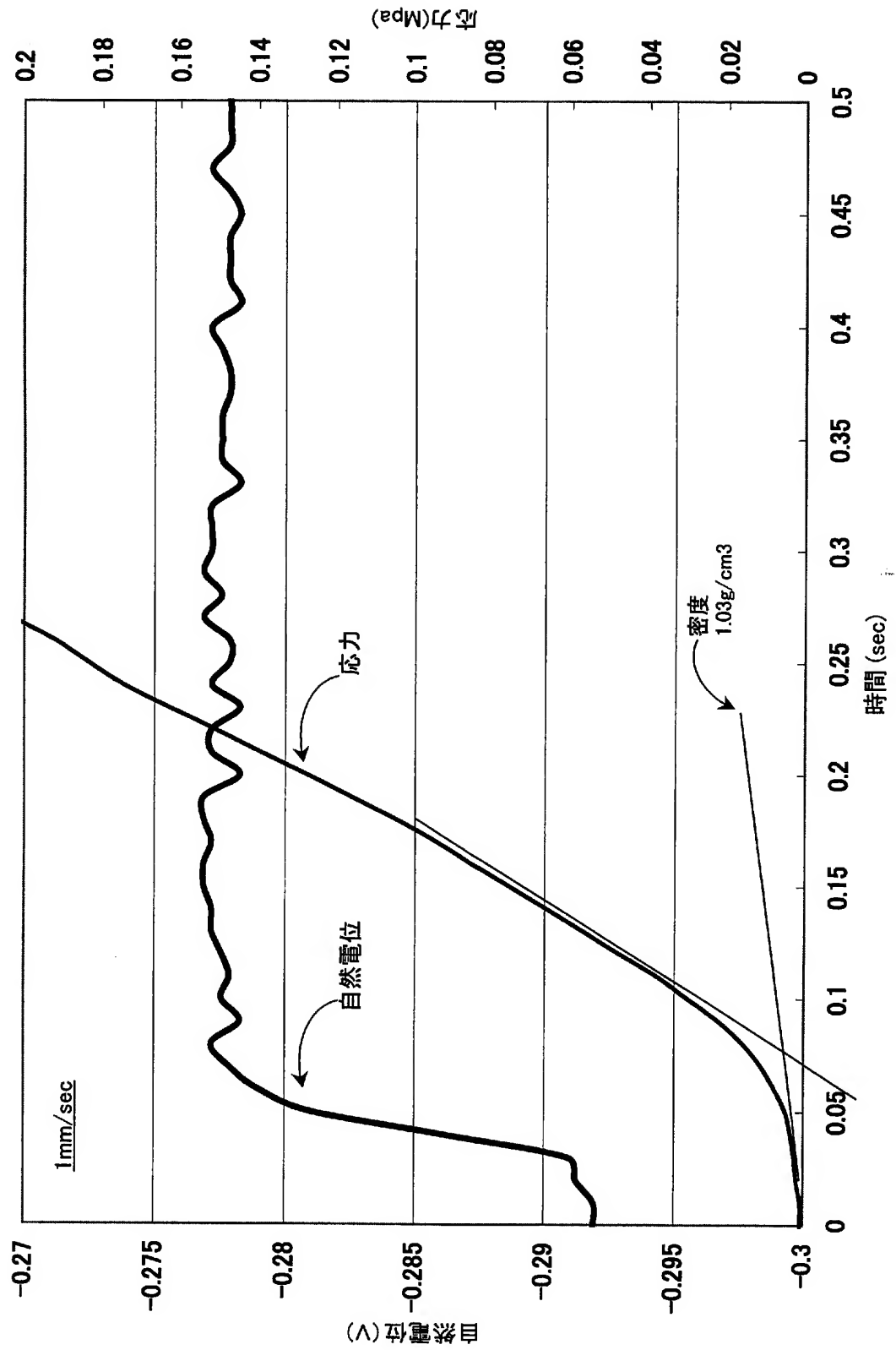
図8



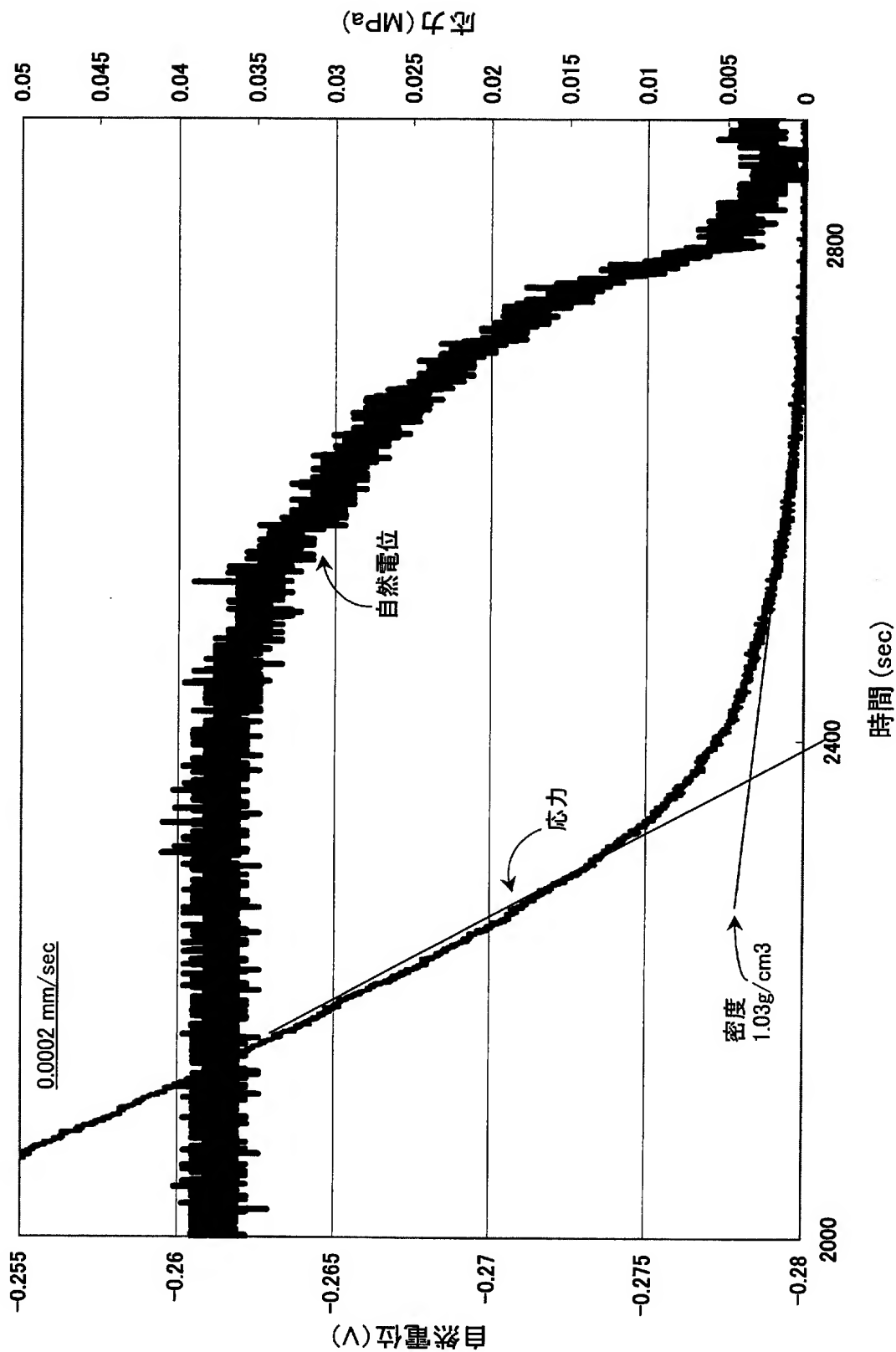
[図9]



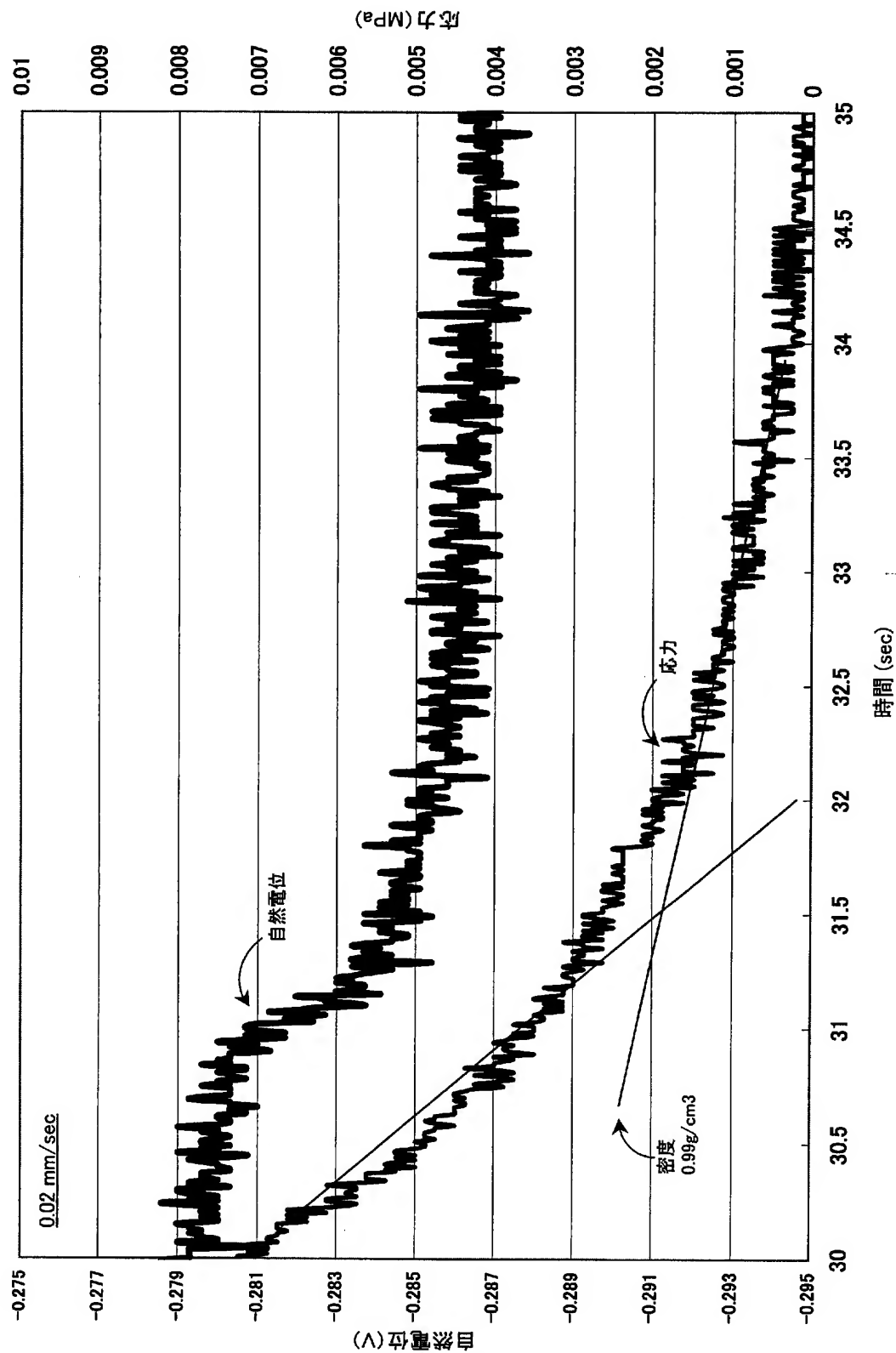
[図10]



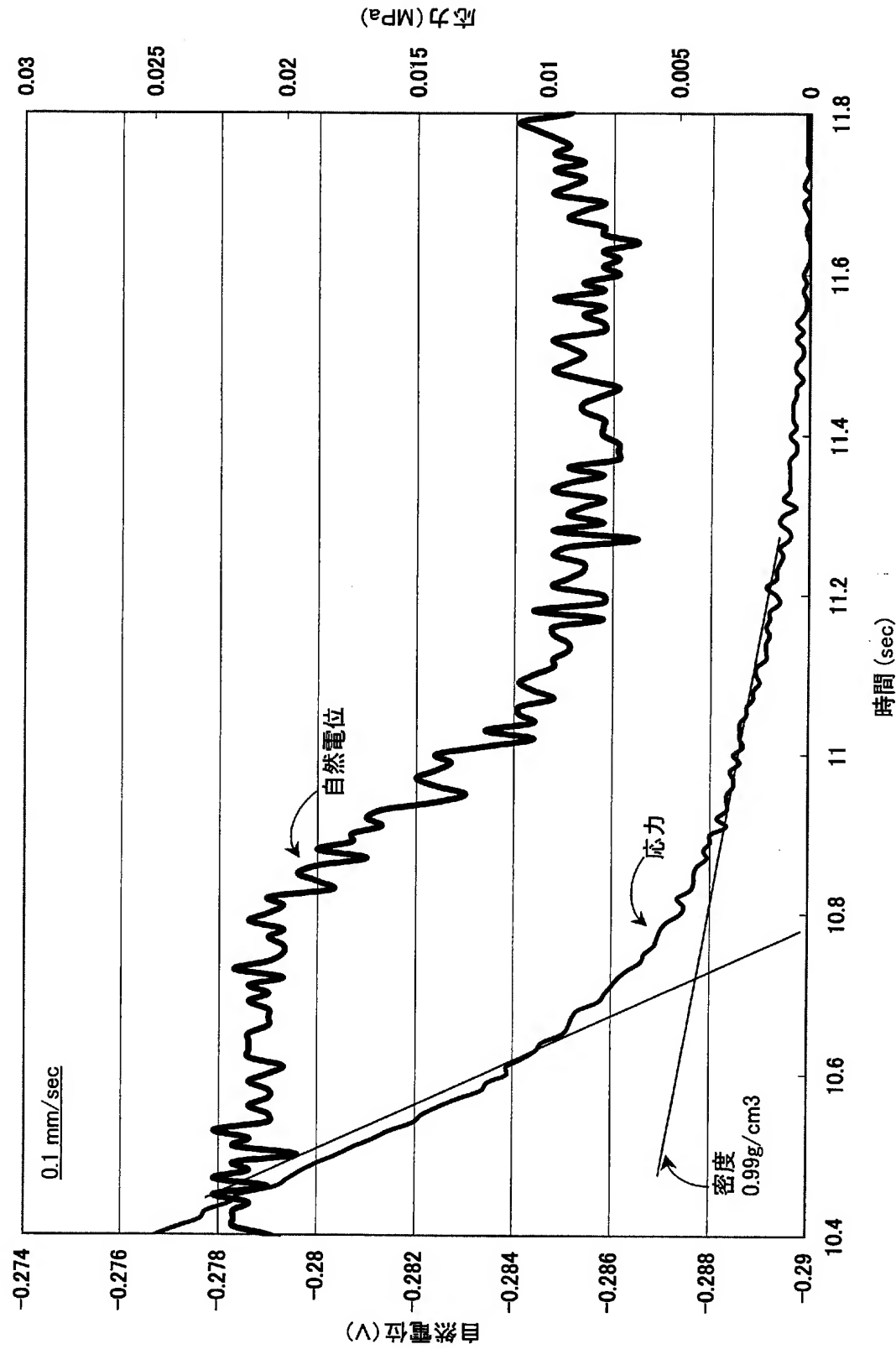
[図11]



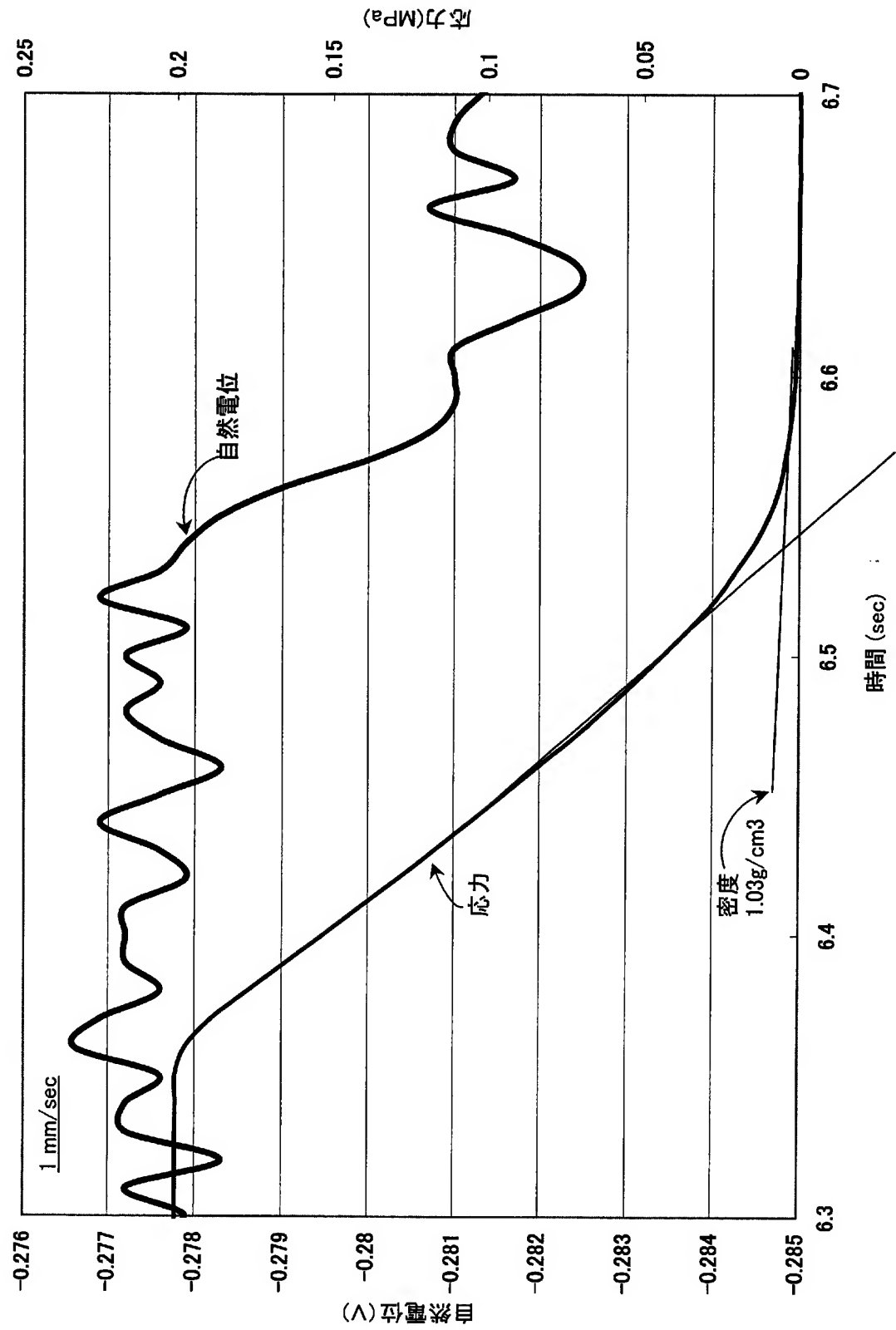
[図12]



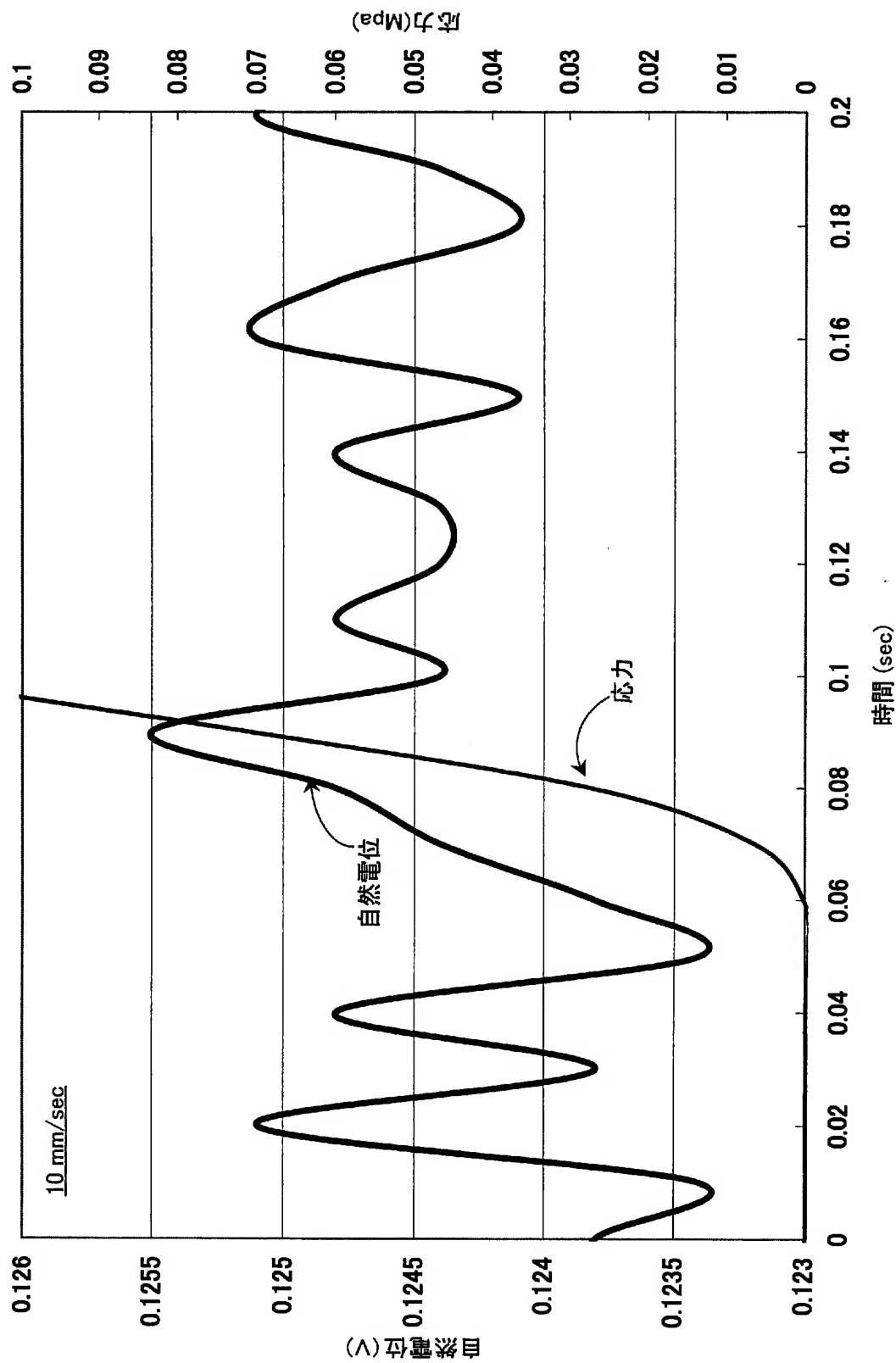
[図13]



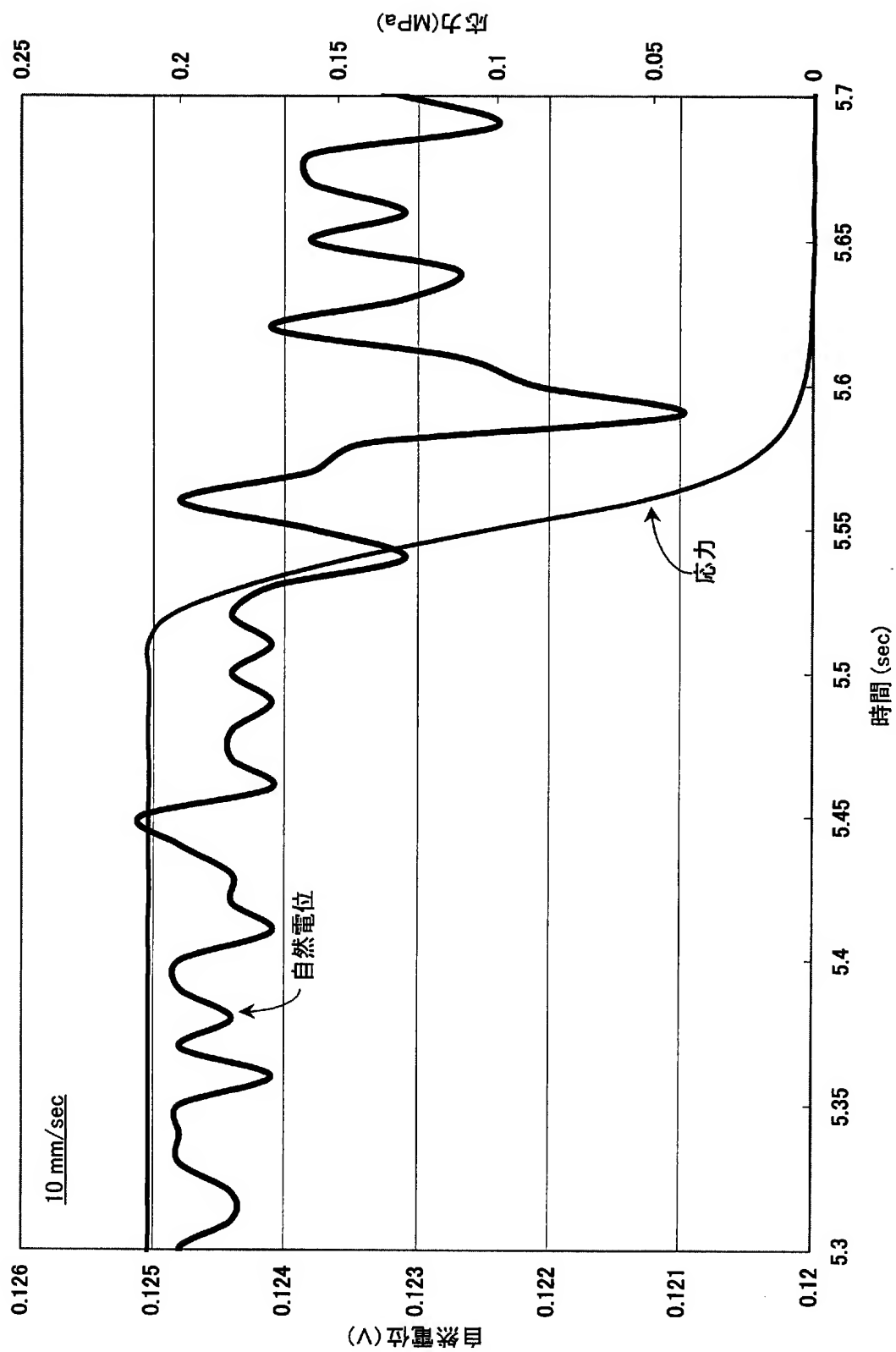
[図14]



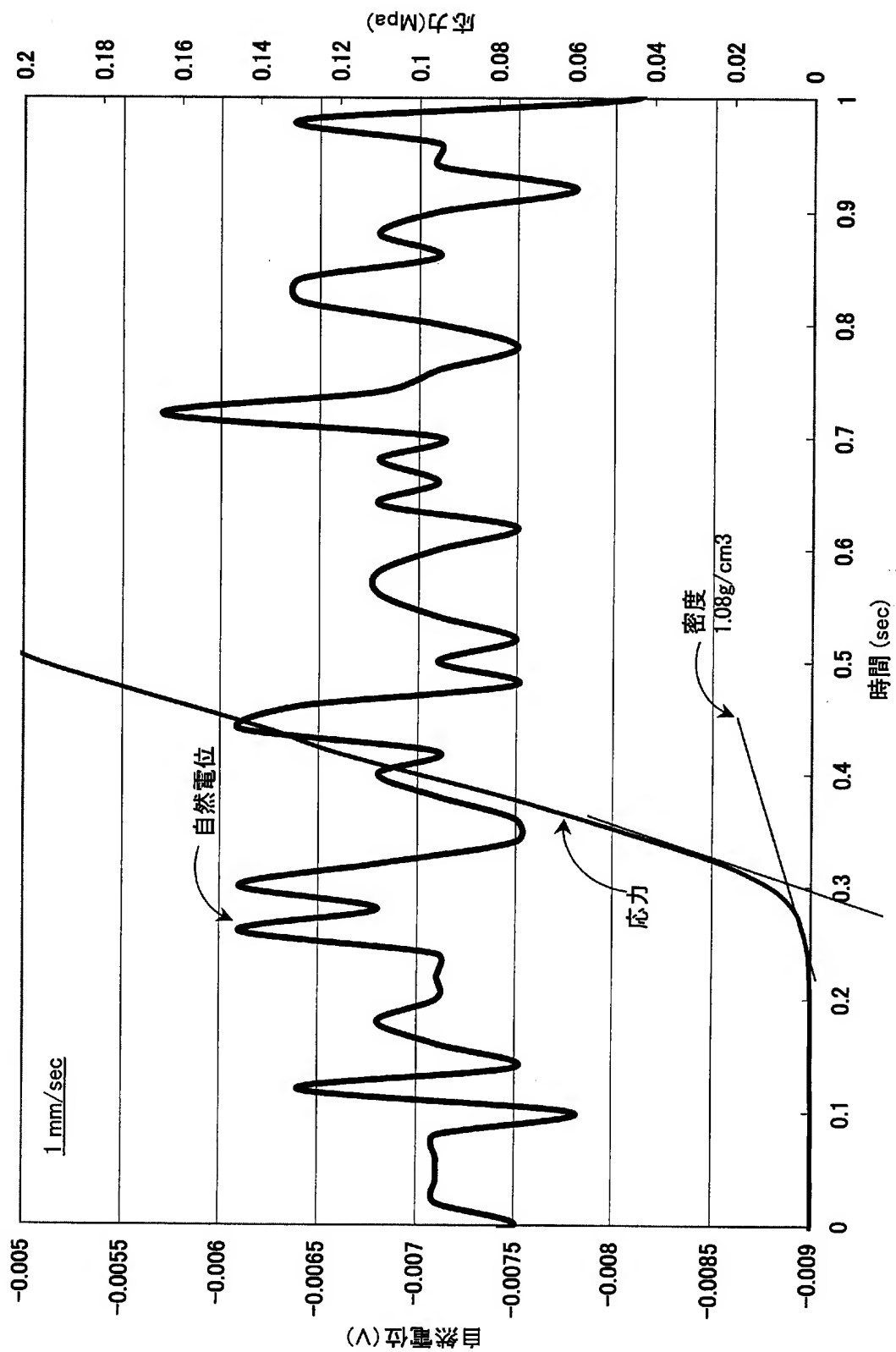
[図15]



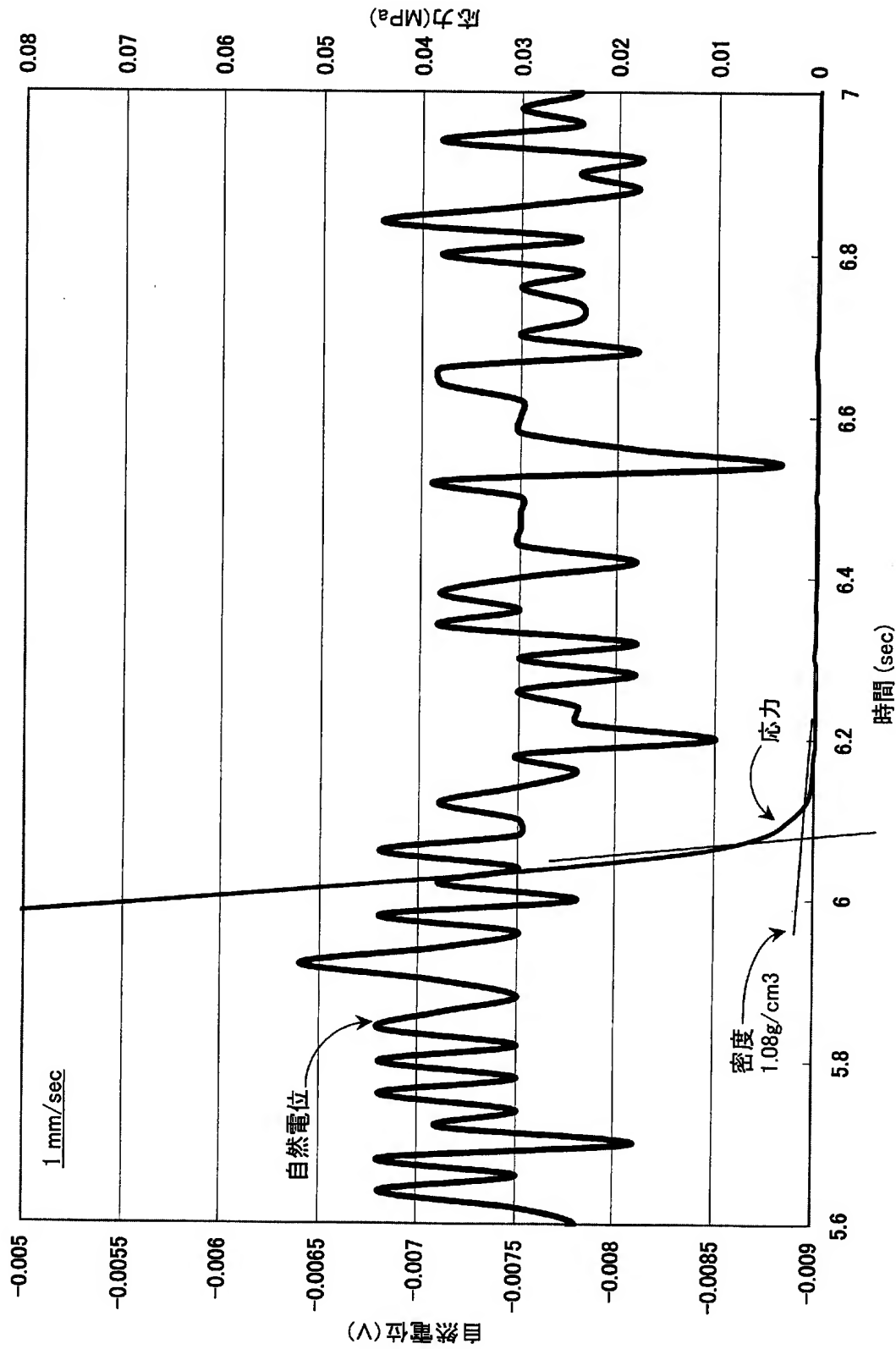
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H02N11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H02N11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-302246 A (Casio Computer Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), (Family: none)	1-13
A	JP 2003-152234 A (Sony Corp.), 23 May, 2003 (23.05.03), (Family: none)	1-13
A	JP 9-321363 A (NEC Corp.), 12 December, 1997 (12.12.97), & US 5861704 A	1-13
P	JP 2004-254497 A (Imekusu Kabushiki Kaisha), 09 September, 2004 (09.09.04), (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 March, 2005 (11.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H02N11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H02N11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 9-302246 A (カシオ計算機株式会社) 1997. 11. 25 (ファミリーなし)	1-13
A	J P 2003-152234 A (ソニー株式会社) 2003. 05. 23 (ファミリーなし)	1-13
A	J P 9-321363 A (日本電気株式会社) 1997. 12. 12 & US 5861704 A	1-13
P	J P 2004-254497 A (イーメックス株式会社) 2004. 09. 09 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

千馬 隆之

3 V

8009

電話番号 03-3581-1101 内線 3356